Ueber

Acetondipropionsäure

und ihre Derivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt

von

Nevil Vincent Sidgwick

aus Oxford, England.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Tübingen.

Verlag von Franz Pietzcker.

1901.

Von der Fakultät angenommen am 12. Juli 1901.

Druck von Otto Riecker's Buchdruckerei in Tübingen.

Meiner Mutter.

Nachstehende Untersuchungen wurden im chemischen Hauptlaboratorium der Universität Tübingen auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr H. Freiherrn von Pechmann ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer meinen herzlichsten Dank auszusprechen für das Interesse und die Unterstützung, die er mir bei der Ausführung dieser Arbeit hat zu Teil werden lassen.

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

Theoretischer Teil.

Acetondipropionsäure 10
Dihydroresorcylpropionsäure 12

Experimenteller Teil.

5-Nonanon-1,9-Disäure-4,6-Dimethylsäuretetraäthylester . . . 20
Acetondipropionsäure (5-Nonanon-1,9-Disäure) 21
Zweite Modifikation 23
Salze 24
Dimethylester 24
Phenylhydrazon 25
Semicarbazon 27
Reduktion der Säure: Symmetrische Oxyazelainsäure (5-Nonanol-1,9-Disäure) 28
Destillation der Säure: Bildung von Dihydroresorcylpropionsäure 31
Dihydroresorcylpropionsäure und Semicarbazid 33
Dihydroresorcylpropionsäuredioxim 34
4-Isonitroso-5-Nonanon-1,9-Disäure 34
Die Isonitrosoverbindung und die Beckmann'sche Reaktion 35

Ueber Acetondipropionsäure und ihre Derivate.

Theoretischer Teil.

Der Acetondicarbonsäureester zeichnet sich vor allem dadurch aus, dass er in ganz besonderer Weise sich zur chemischen Synthese eignet. Er übertrifft in dieser Beziehung den Acetessigester, weil er im Gegensatz zu diesem vier bewegliche Wasserstoffatome enthält.

In den folgenden Zeilen wird über mehrere neue Synthesen mittels Acetondicarbonsäureester berichtet.

Mit β-Jodpropionsäureester kondensiert sich Acetondicarbonsäureester leicht unter dem Einflusse von Natriumäthylat. Das Produkt wird, nach Extrahieren mit Aether und Abdestillieren des letzteren, bei möglichst niedrigem Druck fraktioniert. Unter 12 mm Druck geht zwischen 220—230° eine Flüssigkeit über, die, der Analyse nach, aus dem gewünschten Produkt, dem Ester der 5-Nonanon-1,9-Disäure-4,6-Dimethylsäure, besteht:

$$\begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ CHNa \\ | \qquad\quad JCH_2.CO.OC_2H_5 \\ CO \quad + \\ | \qquad\quad JCH_2.CO.OC_2H_5 \\ CHNa \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ CH—CH_2.CH_2.CO.OC_2H_5 \\ | \\ CO \qquad\qquad + 2\,NaJ \\ | \\ CH—CH_2.CH_2.CO.OC_2H_5 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array}$$

Die Reaktion verläuft nach der allgemeinen Regel, wonach alle Disubstitutionsprodukte der Acetondicarbonsäureester symmetrisch gebaut sind.

Die Ausbeute ist nur gering, da die Destillation unter grosser Zersetzung vor sich geht. Beim Kochen mit Salzsäure wird der Ester verseift, und zu gleicher Zeit werden die zwei dem Carbonyl in β-Stellung befindlichen CO_2-Gruppen abgespalten, und es entsteht Acetondipropionsäure. Für die Darstellung der letzteren ist es nicht nötig, den Ester zu reinigen. Das Reaktionsprodukt wird ohne weiteres, nach Abdestillieren des Aethers, mit rauchender Salzsäure gekocht, solange noch Kohlensäure weggeht. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CO.OC_2H_5 \\ | \\ CH.CH_2.CH_2.CO.OC_2H_5 \\ | \\ CO \\ | \\ CH.CH_2.CH_2.CO.OC_2H_5 \\ | \\ CO.OC_2H_5 \end{array} + 4H_2O = \begin{array}{l} CH_2.CH_2.CH_2.COOH \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2.CH_2.CH_2.COOH \end{array} + 2CO_2 + 4C_2H_5OH$$

Die eingeengte Flüssigkeit scheidet beim Erkalten Acetondipropionsäure aus. Die Ausbeute an umkrystallisierter Säure beträgt ungefähr 50 pCt. der Theorie.

Acetondipropionsäure besitzt alle Eigenschaften einer zweibasischen Ketosäure. Sie bildet einen bei 30—31° schmelzenden Dimethylester, ein Phenylhydrazon und ein Semicarbazon. In wässriger Lösung mit Natriumamalgam im Kohlensäurestrom reduziert, liefert sie die entsprechende Alkoholsäure, symmetrische Oxyazelainsäure (5-Nonanol-1,9-Disäure)

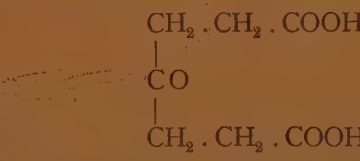
$$\begin{array}{l} CH_2.CH_2.CH_2.CO.OH \\ | \\ HCOH \\ | \\ CH_2.CH_2.CH_2.CO.OH \end{array}$$

welche durch Behandlung mit Jodwasserstoff zur Azelainsäure reduziert wird.

Acetondipropionsäure scheint in zwei Modifikationen aufzutreten. Die zweite Modifikation wurde nur gelegentlich der letzten Darstellung der Säure beobachtet. Beim Lösen des rohen Produktes in Chloroform blieb ein nicht unerheblicher Teil (ca. 18 pCt.) ungelöst, welcher sich als wasserlöslich erwies. Diese Substanz hat die Zusammensetzung der Acetondipropionsäure. Sie schmilzt aber höher, besitzt eine ganz andere Krystallform und ist viel weniger löslich in Wasser und Chloroform. Doch sind ihre chemischen Eigenschaften mit denen der ersten Modifikation durchaus identisch. Beide verhalten sich gegen Permanganat und Eisenchlorid indifferent und liefern dasselbe Phenylhydrazon, dasselbe Semicarbazon und denselben Dimethylester; auch spalten beide unter genau gleichen Umständen Wasser ab und liefern dasselbe Produkt.

Die Ursache dieser Isomerie habe ich nicht feststellen können. Das einzige Strukturisomer der Acetondipropionsäure, das möglich zu sein scheint, ist die entsprechende Enolverbindung. Dass der zweiten Modifikation eine solche Formel nicht zukommt, beweist ihre Beständigkeit gegen Permanganat. Wenn es sich dagegen hier um einen Fall von Dimorphie handelte, sollte die eine Form leicht in die andere übergeführt werden können. Es ist mir aber nicht gelungen, eine solche Umwandlung zu Stande zu bringen. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur oder beim Auflösen in Alkali und Wiederausfällen mit Säure bleibt jede Form unverändert.

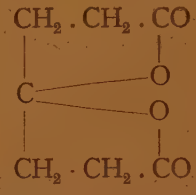
Von der homologen Acetondiessigsäure



welche Volhard*) auf ähnlichem Wege aus Acetondicarbonsäureester und Chloressigester dargestellt hat, unterscheidet

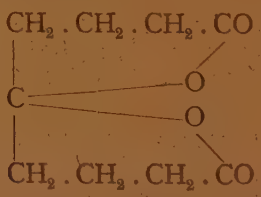
*) Ann. 267, 104 (1892).

sich Acetondipropionsäure dadurch, dass sie viel schwerer Wasser abzuspalten vermag: auch ist das Produkt ganz anderer Art. Denn Volhard fand, dass seine Säure mit grösster Leichtigkeit Wasser abgiebt, z. B. fast augenblicklich mit Acetylchlorid, oder durch 10 Minuten langes Erwärmen auf dem Wasserbade mit Essigsäureanhydrid, um in eine Säure überzugehen, die, wie er durch eine ausführliche Untersuchung gezeigt hat, die Formel



besitzt. Dieses sogenannte Ketodilacton kann als ein Di-γ-lacton besonderer Art betrachtet werden. Es ist sehr beständig und zeigt nur eine geringe Neigung, in die Säure überzugehen; so z. B. wenn man es mit Wasser kocht, giebt es zuerst keine saure Reaktion, während die Wasseraufnahme erst nach längerem Kochen vollständig ist. Dagegen löst es sich in Alkalien sofort auf, indem es acetondiessigsaure Salze bildet.

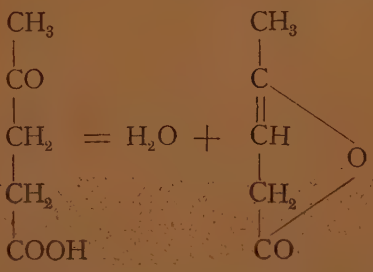
Durch eine analoge Reaktion könnte Acetondipropionsäure ein Di-δ-lacton der Formel



liefern; da aber δ-Lactone weniger beständig als γ-Lactone sind, ist zu erwarten, dass die Reaktion nicht so leicht stattfindet und das Produkt eine grössere Neigung hat, in die Säure überzugehen. In der That aber ist es mir überhaupt nicht gelungen, eine solche Verbindung darzustellen. Essigsäureanhydrid wirkt auf die Säure selbst beim Erhitzen nicht

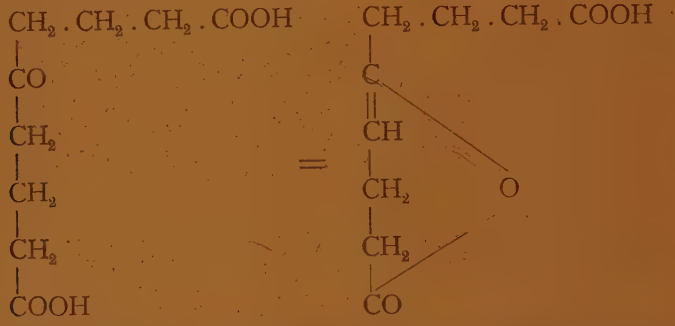
ein; mit Acetylchlorid reagiert sie beim Kochen unter Entwickelung von Salzsäure, und nach Abdestillieren des Chlorids bleibt eine sehr zerfliessliche Masse zurück, die nicht weiter gereinigt werden konnte. Dieselbe enthält möglicherweise das wahre Anhydrid der Acetondipropionsäure: denn Azelainsäure, die dasselbe Kohlenstoffskelett hat, liefert unter diesen Umständen ein sehr zerfliessliches Anhydrid *).

Es ist aber doch möglich, und zwar auf ganz einfachem Wege, aus Acetondipropionsäure Wasser abzuspalten. Erhitzt man nämlich die Säure im Destillierkolben unter gewöhnlichem, oder besser unter etwas vermindertem Druck, so siedet sie bei ziemlich hoher Temperatur (ca. 320° unter gewöhnlichem Druck) und destilliert, zum Teil unverändert, zum Teil aber unter Abgabe von Wasser und Bildung einer neuen Verbindung, über. Diese neue Verbindung, die auch eine Säure ist, kann, vermöge ihrer geringeren Löslichkeit in kaltem Wasser und ihrer ausgezeichneten Krystallisationsfähigkeit, leicht von der ursprünglichen Säure getrennt werden. Sie besitzt die Zusammensetzung $C_9H_{12}O_4$: d. h. sie entsteht durch Abspaltung von einem Molekül Wasser aus einem Molekül Säure. Sie löst sich in Soda unter Aufbrausen, kann aber nach Ansäuern unverändert aus der Lösung zurückgenommen werden. Deshalb kann sie weder ein Anhydrid noch ein Ketodilacton sein. Es lag nahe, zu vermuten, die Substanz sei, analog dem Angelicalacton, eine ungesättigte Lactonsäure. Letzteres entsteht durch Destillation von Lävulinsäure nach der Gleichung:



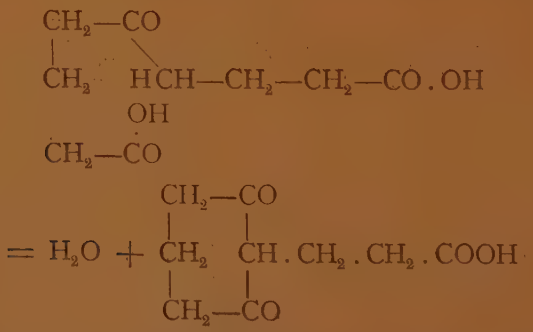
*) Etaix, A. ch. [7], 99, 399 (1896), Centr. 1896, II, 1091.

Auf analoge Weise könnte Acetondipropionsäure eine Lactonsäure folgender Art liefern:



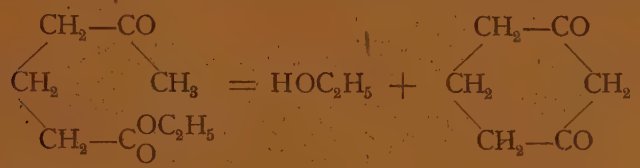
Gegen diese Annahme spricht aber die grosse Beständigkeit der Substanz. Angelicalacton wird beim Stehen mit Wasser langsam, beim Kochen mit Barytwasser fast momentan in Lävulinsäure zurückverwandelt; während das Destillationsprodukt der Acetondipropionsäure, welches, als δ-Lacton, noch leichter zersetzt werden sollte, selbst beim Kochen mit Barytwasser nach einigen Minuten noch völlig unverändert ist.

Da diese Formeln ausgeschlossen sind, bleibt nur eine einzige Möglichkeit übrig. Ein so beständiger Ring kann keine Sauerstoffbindung enthalten: der Schluss muss zwischen Kohlenstoffatomen stattfinden und zwar nach folgender Gleichung:

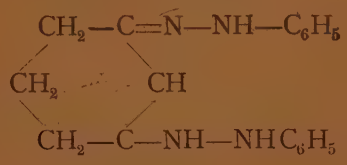


Das Produkt erscheint also als ein Substitutionsprodukt des Dihydroresorcins oder m-Diketohexamethylens.

Die Bildungsweise ist ganz analog derjenigen, durch welche Vorländer*) Dihydroresorcin selbst und die verschiedenen Derivate desselben dargestellt hat. Er fand, dass δ-Ketoester mit Natriumäthylat behandelt Alkohol abspalten unter Bildung von Verbindungen dieser Art. So z. B. bekommt man aus dem Ester der γ-Acetylbuttersäure (Acetonmonopropionsäure) Dihydroresorcin, nach der Gleichung

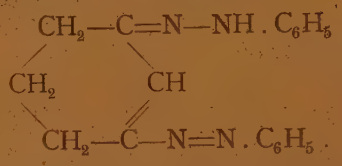


Dihydroresorcylpropionsäure besitzt folgende Eigenschaften, die nach den Untersuchungen von Merling**) und Vorländer (l. c.) für die ganze Gruppe charakteristisch sind. Sie entfärbt Permanganatlösung sofort; sie bleibt beim Kochen einige Minuten mit Barytwasser unverändert. Auch zeigt ihr Verhalten die Anwesenheit zweier Ketogruppen. So reagiert sie mit Hydroxylamin unter Bildung eines Dioxims. Auch mit Semicarbazid reagiert sie mit zwei Molekülen, obgleich die Reaktion nicht hier stehen bleibt, sondern weiter, unter Abspaltung von Wasser in einer noch nicht aufgeklärten Weise, verläuft. Gegen Phenylhydrazin ist ihr Verhalten noch komplizierter, jedoch scheinbar ganz analog dem des Dihydroresorcins. Denn Merling***) fand, dass letzteres mit überschüssigem essigsaurem Phenylhydrazin ein unbeständiges Hydrazon-Hydrazid



*) Ann. **294**, 270 (1897).
) Ann. **278, 20 (1894).
***) Ebenda, S. 39.

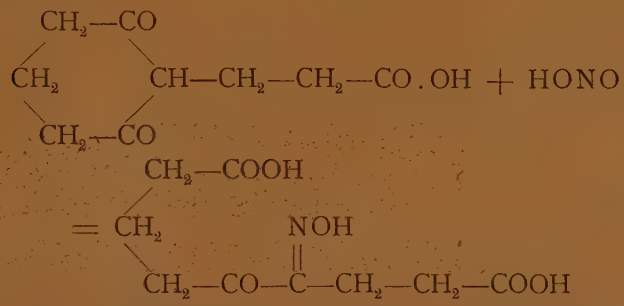
bildet, welches leicht beim Erhitzen mit Phenylhydrazin zu einer tiefrot gefärbten Azoverbindung



oxydiert wird. Auf Dihydroresorcylpropionsäure wirkt essigsaures Phenylhydrazin in der Kälte nicht ein; erhitzt man aber die Lösung, so wird sie rot und es scheidet sich ein rotes Oel aus, welches, in Alkohol gelöst und eingedampft, rote Krystalle hinterlässt. Behandelt man diese Substanz oder die ursprüngliche rote Lösung mit Mineralsäuren, so nimmt sie eine schöne tiefblaue Färbung an, und Wasser fällt nun blaue Krystallchen und violette Flocken. Diese Reaktion bietet eine äusserst empfindliche Probe auf Dihydroresorcyldipropionsäure dar.

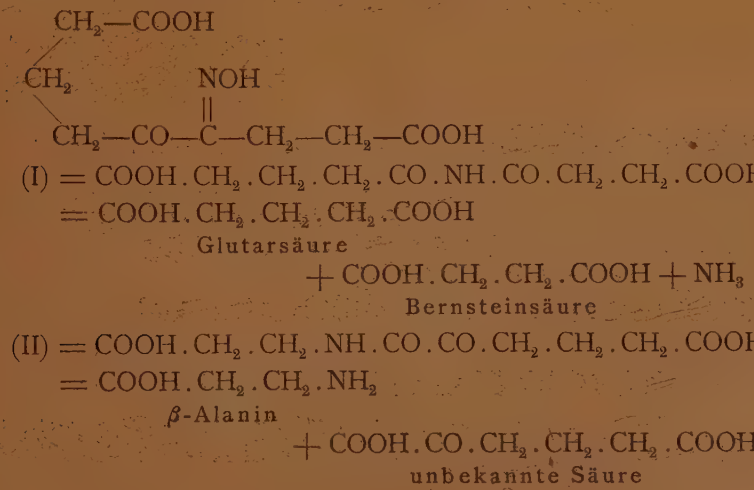
Die Einwirkung von salpetriger Säure auf Dihydroresorcin und die Derivate derselben ist weder von Merling noch von Vorländer untersucht worden. Ich habe mit meiner Substanz den Versuch gemacht, in der Hoffnung, durch Abspaltung der Seitenkette einen Beweis für die Richtigkeit der Formel liefern zu können. Dies ist mir nicht gelungen; die Reaktion verläuft zwar ganz glatt, aber in ganz anderem Sinne. Giebt man die Substanz zu einer konzentrierten Lösung von salpetrigsaurem Natrium, so löst sie sich sofort auf unter Wärmeentwickelung. Nach Ansäuern und Extrahieren mit Aether bekommt man eine gelbe krystallinische, bei 133—136° schmelzende Substanz, welche eine Säure ist und die Zusammensetzung $C_9H_{13}O_6N$ besitzt; sie entsteht also durch direkte Addition von einem Molekül salpetriger Säure zu einem Molekül Dihydroresorcylpropionsäure. Sie giebt die Liebermann'sche Reaktion nicht und muss daher eine Isonitrosoverbindung sein. Eine solche Verbindung kann aber nur unter Abspaltung von Wasser gebildet werden, und die Entstehung einer Verbindung obiger Zu-

sammensetzung ist deshalb nur so zu erklären, dass der Ring unter Wiederaufnahme von Wasser gespalten wird. Unter diesen Umständen muss die Reaktion nach folgender Gleichung vor sich gehen:



Die Isonitrosogruppe muss diese Stelle besitzen, weil sonst eine Sprengung des Ringes nicht nötig wäre.

Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, wurde das Produkt der Beckmann'schen Reaktion unterworfen. Nach der obigen Auffassung kann die Substanz in zwei verschiedenen Stereomodifikationen auftreten. Die Umwandlungen dieser zwei Formen in der Beckmann'schen Reaktion, sowie die Spaltungen der so entstandenen Produkte sind in den folgenden Gleichungen gezeigt.



(I) $= COOH.CH_2.CH_2.CH_2.CO.NH.CO.CH_2.CH_2.COOH$

$= COOH.CH_2.CH_2.CH_2.COOH$

Glutarsäure

$+ COOH.CH_2.CH_2.COOH + NH_3$

Bernsteinsäure

(II) $= COOH.CH_2.CH_2.NH.CO.CO.CH_2.CH_2.CH_2.COOH$

$= COOH.CH_2.CH_2.NH_2$

β-Alanin

$+ COOH.CO.CH_2.CH_2.CH_2.COOH$

unbekannte Säure

In der That verläuft die Reaktion nach der ersten Gleichung. Die Verbindung wird mit überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure kurze Zeit erwärmt und das Gemisch in viel kaltes Wasser gegossen. Aus der sauren Flüssigkeit extrahiert man mit Aether zuerst die Glutarsäure und später die Bernsteinsäure.

Da die Beckmann'sche Umlagerung einen unabhängigen, endgültigen Beweis für die Richtigkeit der oben sowohl für Dihydroresorcylpropionsäure als auch für die Isonitrosoverbindung angegebenen Formeln liefert, soll sie etwas eingehender besprochen werden. Die Entstehung eines Gemisches von Glutarsäure und Bernsteinsäure zeigt, dass das erste Umlagerungsprodukt ein gemischtes sekundäres Amid der Formel

$$COOH . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CO . NH . CO . CH_2 . CH_2 . COOH$$

ist. Nun verläuft die Beckmann'sche Reaktion nach der allgemeinen Gleichung:

$$\begin{matrix} X—C—Y \\ \| \\ NOH \end{matrix} = X . CO . NH . Y \text{ oder } Y . CO . NH . X,$$

woraus man sieht, dass ein Produkt obiger Konstitution, da es zwei Ketogruppen enthält, aus zwei verschiedenen Substanzen entstehen kann. Denn entweder

$X = COOH . CH_2 . CH_2 . CH_2$, und $Y = CO . CH_2 . CH_2 . COOH$
oder $X = COOH . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CO$, und $Y = CH_2 . CH_2 . COOH$

Im ersten Falle hätte die Isonitrosoverbindung die Formel

$$(I)\ COOH . CH_2 . CH_2 . CH_2 . \underset{\| \\ NOH}{C} . CO . CH_2 . CH_2 . COOH$$

im zweiten Falle die Formel

$$(II)\ COOH . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CO . \underset{\| \\ NOH}{C} . CH_2 . CH_2 . COOH$$

Eine Substanz der Konstitution (I) könnte nur aus einer Verbindung der Formel

$$\text{(A)}\quad \begin{matrix} CH_2\text{—}CO \\ | \qquad\quad \\ CH_2\text{—}CH_2 \end{matrix} > CH \,.\, CO \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, COOH$$

$$\text{oder (B)}\quad \begin{matrix} CH_2\text{—}CO \\ | \qquad\quad \\ CH_2\text{—}CO \end{matrix} > CH \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, COOH$$

entstehen.

In beiden Fällen A und B müsste dem Ausgangsmaterial die Formel

$$COOH \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, CO \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, COOH$$

zukommen. Diese Konstitution ist aber deshalb unmöglich, weil eine solche Verbindung aus Acetondicarbonsäure nicht entstehen kann.

Die Formel I für die Isonitrosoverbindung ist daher ausgeschlossen, und es bleibt nur die Formel II

$$COOH \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, CO \,.\, \underset{\displaystyle NOH}{\overset{\displaystyle \|}{C}} \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, COOH$$

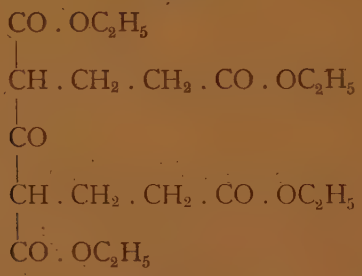
übrig, woraus man mit voller Sicherheit schliessen kann, dass die Ringverbindung

$$\begin{matrix} & CH_2\text{—}CO & \\ \diagup & & \diagdown \\ CH_2 & & CH \,.\, CH_2 \,.\, CH_2 \,.\, COOH \\ \diagdown & & \diagup \\ & CH_2\text{—}CO & \end{matrix}$$

ist und infolgedessen die Acetondipropionsäure die symmetrische Säure mit normaler Kohlenstoffkette sein muss.

Experimenteller Teil.

Tetraäthylester der 5-Nonanon-1,9-Disäure-4,6-Dimethylsäure



48 g Acetondicarbonsäureäthylester (zweimal destilliert) und 54,8 g β-Jodpropionsäureäthylester wurden im Wasserbade unter Rückfluss erhitzt. Sobald das Wasser kochte, wurde eine Lösung von 5,5 g Natrium in Alkohol sehr langsam durch einen Tropftrichter zufliessen gelassen. Nachdem alle Lösung zugegeben worden war (ca. $1^1/_2$ Stunden), wurde kurze Zeit weiter gekocht, bis die Flüssigkeit neutral reagierte. Dann wurde auf dieselbe Weise eine zweite Portion β-Jodpropionsäureester und ebensoviel Natrium zugegeben. Nach 1—2 Stunden reagierte das Gemisch neutral. Der überschüssige Alkohol wurde vom Wasserbade abdestilliert, bis nichts mehr überging. Der Rückstand wurde mit Wasser versetzt, solange noch Trübung eintrat, wobei er sich in zwei Schichten schied, mit Aether extrahiert und der Auszug mit Chlorcalcium getrocknet und eingedampft. Die Reinigung des Produktes geschieht nur unter grossem Verlust. Es wurde bei 12 mm.

fraktioniert. Unterhalb 200° ging nur wenig über, etwas mehr zwischen 200° und 220°. Die Hauptfraktion destillierte unter erheblicher Zersetzung zwischen 220° und 230°: sie wog ca. 30 g. In der Retorte blieb ziemlich viel eines schwarzen Rückstandes, das beim Erkalten erstarrte. Bei einer zweiten Destillation lieferte die Hauptfraktion ebensoviel Vorlauf und Rückstand, und es wurden zwischen 220° und 230° (12 mm) ca. 5 g einer Flüssigkeit gesammelt, die, trotz der grossen Zersetzung, sich als relativ reinen Ester erwies.

0,1639 g Sbst.: 0,3420 g CO_2, 0,1102 g H_2O
0,1741 „ „ 0,3647 „ „ 0,1190 „ „

$C_{19}H_{30}O_9$. Ber. C 56,7, H 7,46
Gef. „ 56,9, 57,1, „ 7,47, 7,48

Der Ester giebt mit Eisenchlorid in wässriger Lösung keine Reaktion, in alkoholischer Lösung eine kirschrote Färbung, die mehrere Stunden unverändert bleibt. Er löst sich in Natronlauge zu einer gelben Lösung, und wird durch Säuren wieder ausgefällt. Er scheint keine Kupferverbindung zu liefern: die ätherische Lösung mit wässriger Kupferacetatlösung geschüttelt, giebt keinen Niederschlag, und die ätherische Schicht bleibt farblos.

Acetondipropionsäure (5-Nonanon-1,9-Disäure)

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \end{array}$$

Für die Darstellung dieser Säure ist es nicht vorteilhaft, den Ester zu reinigen. Das rohe Produkt, nach Abdampfen des Aethers, wird solange unter Rückfluss mit der dreifachen Menge rauchender Salzsäure und der anderthalbfachen Menge Wasser gekocht, bis kein Kohlendioxyd mehr weggeht, was nach 8—12 Stunden der Fall ist. Dann wird von einer kleinen

Menge Harz abfiltriert, und auf dem Wasserbade eingedampft, bis eine herausgenommene Probe beim Erkalten Krystalle ausscheidet. Ist dieser Punkt erreicht, so lässt man das Ganze langsam erkalten, ohne es zu berühren. Unter diesen Umständen fällt die Säure in farblosen Krusten heraus. Ist aber die Flüssigkeit zu weit eingedampft worden, so scheidet sich die Säure als sehr feiner Schlamm aus, der nur schwer abgesaugt werden kann. Die Säure wird abfiltriert, auf Thon gestrichen und im Vakuum getrocknet, bis alle Feuchtigkeit entfernt ist. Die Mutterlauge liefert beim Eindampfen eine weitere Portion. Die gut getrocknete Säure wird in Chloroform gelöst, heiss filtriert und mit Ligroin gefällt.

So erhalten, stellt die Säure ein feines, weisses Krystallmehl dar; aus Wasser scheidet sie sich in Krusten und kleinen Warzen ab, deren Krystallform nicht zu erkennen ist. Sie schmilzt bei 101—102°; sie ist sehr leicht löslich in kaltem Wasser, noch leichter in heissem; die wässrige Lösung wird leicht übersättigt. Leicht löslich in Alkohol und in heissem Chloroform, weniger in kaltem; mit Eisenchlorid giebt sie keine Reaktion.

Für die Analyse wurde sie mehrere Male aus Chloroform und Ligroin umkrystallisiert. Der Kohlenstoff fiel immer zu niedrig aus: durch wiederholtes Umkrystallisieren ist es mir nicht gelungen, bessere Resultate zu erreichen.

0,1620 g	Sbst.:	0,3130 g	CO_2,	0,1008 g	H_2O
0,1563 „	„	0,3016 „	„	0,0979 „	„
0,1688 „	„	0,3254 „	„	0,1050 „	„
0,1177 „	„	0,2279 „	„	0,0746 „	„

$C_9H_{14}O_5$. Ber. C 53,5, H 6,93

Gef. „ 52,7, 52,6, 52,6, 52,8, „ 6,91, 6,96, 6,91, 7,04

Es ist zu bemerken, dass Volhard dieselbe Schwierigkeit bei der Acetondiessigsäure fand:

Ber. C 48,26, Gef. 47,12, 47,78, 47,52.

Zweite Modifikation der Acetondipropionsäure.

Gelegentlich der letzten Darstellung der Acetondipropionsäure fand ich, dass ein beträchtlicher Teil des rohen Produktes in Chloroform ungelöst blieb. Derselbe wurde abfiltriert, in Wasser gelöst und heiss filtriert; beim Erkalten krystallisierte er in grossen Blättern aus; er betrug etwa 18 pCt. des Hauptproduktes. Für die Analyse wurde die Substanz noch zweimal aus Wasser umkrystallisiert.

0,1302 g Sbst.: 0,2535 g CO_2, 0,0806 g H_2O
0,1465 „ „ 0,2830 „ „ 0,0874 „ „

$C_9H_{14}O_5$. Ber. C 53,5, H 6,93
Gef. „ 53,1, 52,7, „ 6,88, 6,63

Sie besitzt also die Zusammensetzung der Acetondipropionsäure. Sie krystallisiert aus Wasser oder Chloroform in grossen glänzenden Blättern, die bei 108—109° schmelzen. Sie ist leicht löslich in heissem Wasser, nur wenig in kaltem; auch in Chloroform ist sie viel weniger löslich als die erste Form. Ebenso wie diese giebt sie keine Reaktion mit Eisenchlorid in wässriger oder in alkoholischer Lösung und entfärbt Permanganat nicht. Es wurden daraus nach den unten für die gewöhnliche Säure gegebenen Vorschriften der Dimethylester, das Phenylhydrazon und das Semicarbazon dargestellt. Diese Verbindungen hatten in jedem Falle dasselbe Aussehen wie die der gewöhnlichen Säure; sie zeigten dieselben Löslichkeitsverhältnisse und schmolzen bei derselben Temperatur; auch blieb beim Mischen der Schmelzpunkt unverändert. Eine Probe der Substanz wurde im Reagensglas zum Sieden erhitzt: der Rückstand, mit überschüssigem Phenylhydrazin gekocht, gab ein rotes Oel, das beim Zusatz von Salzsäure tiefblau wurde. Aus dieser Reaktion geht hervor (wie unten gezeigt wird), dass diese zweite Modifikation dasselbe Wasserabspaltungsprodukt liefert wie die erste, und unter denselben Umständen.

Die eine Form in die andere überzuführen, ist mir nicht gelungen. Beim Erhitzen eine halbe Stunde auf 200° blieb jede unverändert, ebenso beim Kochen (anderthalb Stunden) mit Wasser, und selbst beim Lösen in Alkalien und Wiederausfällen mit Säuren.

Salze der Acetondipropionsäure.

Das Bariumsalz ist äusserst leicht löslich in Wasser; aus sehr konzentrierten Lösungen scheidet es sich in Krusten, ohne sichtbare Krystallform, aus. Es wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt.

Das Natriumsalz ist ebenfalls leicht löslich in Wasser.

Das Kupfersalz fällt sofort als blaugelber Niederschlag aus, beim Mischen der Lösung des Natriumsalzes mit Kupfersulfatlösung.

Das Silbersalz entsteht unter ähnlichen Bedingungen als weisser amorpher Niederschlag.

Das Zinksalz ist charakteristisch. Es beginnt erst nach einiger Zeit (ca. 20 Minuten mit mässig konzentrierten Lösungen) sich in weissen Flocken auszuscheiden, und die Fällung ist erst nach mehreren Stunden vollständig.

Das Bleisalz entsteht mit Bleiacetat nicht sofort, sondern erst nach ungefähr einer halben Minute. Es ist ein weisser amorpher Niederschlag.

Mit Magnesium, Cadmium, Nickel, Mangan und Calcium giebt die Säure keinen Niederschlag.

Acetondipropionsäuremethylester

$$\begin{array}{l} CH_2 . CH_2 . CH_2 . CO . OCH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2 . CH_2 . CH_2 . CO . OCH_3 \end{array}$$

4 g Säure, in 10 ccm Methylalkohol gelöst, wurden in der Kälte mit Salzsäure gesättigt und dann auf dem Wasserbade

eine halbe Stunde im Salzsäurestrom erhitzt. Der Alkohol wurde grossenteils abgedampft, der Rückstand mit Wasser versetzt (wobei ein Oel sich ausschied), mit Aether extrahiert und die ätherische Lösung getrocknet und eingedampft. Als Rückstand wurden 2 g eines fast farblosen Oeles erhalten, welches beim Stehen auf Eis erstarrte. Dasselbe wurde in heissem Ligroin gelöst und die Lösung im Eisschrank stehen gelassen. Der Ester krystallisierte in grossen, äussert dünnen, schneeweissen Blättern aus. Schmelzpunkt 30—31 °. Wenig löslich in kaltem Ligroin, etwas mehr in heissem; sehr leicht löslich in Alkohol. Etwas löslich in Wasser: die Lösung zersetzt sich beim Kochen.

Analyse des zweimal aus Ligroin umkrystallisierten Esters:

0,1769 g Sbst.: 0,3712 g CO_2, 0,1239 g H_2O
0,1523 „ „ 0,3182 „ „ 0,1076 „ „

$C_{11}H_{18}O_5$. Ber. C 57,4, H 7,83
Gef. „ 57,2, 57,0, „ 7,78, 7,85

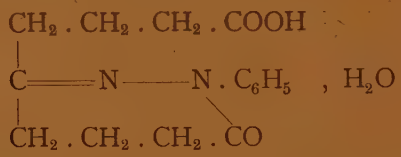
Acetondipropionsäurephenylhydrazon

$$\begin{array}{l} CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OH \\ | \\ C{=}N{-}NH \cdot C_6H_5 \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OH \end{array}$$

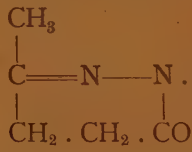
1 g Säure wird in wenig Wasser gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung versetzt. Die Lösung wird fast augenblicklich trüb und nach kurzer Zeit ist die Reaktion beendigt. Der Niederschlag wird abgesaugt, in wenig Sodalösung aufgenommen und mit Salzsäure gefällt. Schliesslich wird er zweimal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Feine Nadeln, die zuerst farblos sind, sehr rasch aber in der Luft sich hellbraun färben. Schmelzpunkt 151 ° unter Zersetzung und Gasentwickelung. Ziemlich leicht löslich in heissem Wasser, fast unlöslich in kaltem; äusserst leicht löslich in Alkohol, wenig löslich in Aether, unlöslich in Benzol und Ligroin. Saure

Reaktion: löslich in Sodalösung, durch Salzsäure wieder herausgefällt. Zersetzt sich beim Aufbewahren, selbst im Exsiccator, nach einigen Wochen.

Die Verbindung giebt die Bülow'sche Reaktion nicht, und es schien daher möglich, dass sie eine krystallwasserhaltige Verbindung der Formel



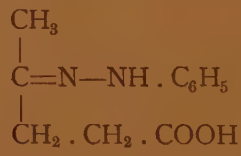
wäre. Sie würde als ein Analogon der Pyridazinone, z. B. des 1-Phenyl-3-methylpyridazinons



zu betrachten sein, in dem der Ring 7 Atome, statt 6, enthält.

Dass sie aber diese Konstitution nicht besitzt, sondern ein Phenylhydrazon ist, ist aus dem folgenden Grunde klar.

Das analoge Phenylhydrazon der Lävulinsäure:



ist von E. Fischer*) auf demselben Wege dargestellt worden. Es kann keine Ringverbindung und Krystallwasser enthalten, da es ohne Wasserverlust aus Benzol krystallisiert und erst bei 160° Wasser abgiebt, um in das Pyridazinon überzugehen, welch' letzteres unverändert aus Wasser umkrystallisiert werden kann. Ich stellte die Verbindung nach der Vorschrift von Fischer dar; sie krystallisierte aus Benzol in Prismen, die

*) Ann. 236, 148.

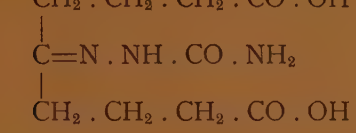
bei 106—107° schmolzen (nach Fischer 108°), und zeigte die Bülow'sche Reaktion ebenfalls nicht. Uebrigens sollte ein 7-Ring noch schwerer als ein 6-Ring gebildet werden.

Dass die Acetondipropionsäureverbindung kein Krystallwasser enthält, ist ferner dadurch gezeigt, dass sie, aus Aether und Ligroin umkrystallisiert, denselben Schmelzpunkt besitzt.

0,1227 g Sbst.: 10,6 ccm N bei 23° und 734 mm
0,1710 „ „ 0,3851 g CO_2. Der Wasserstoff ging verloren.

$C_{15}H_{20}O_4N_2$. Ber. C 61,6, H 6,85, N 9,59
Gef. „ 61,4, — „ 9,40

Acetondipropionsäuresemicarbazon



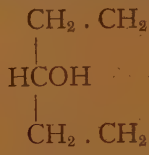
Eine Lösung von 1 g Säure in wenig Wasser wird zu einer Lösung von 0,6 g Semicarbazid Chlorhydrat und 0,28 g Na_2CO_3 hinzugefügt. Schon nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung eines weissen krystallinischen Niederschlages, welcher nach drei Stunden abfiltriert wird. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus heissem Wasser ist das Semicarbazon analysenrein. Es krystallisiert aus Wasser in etwas dicken gruppierten Prismen. Langsam erhitzt, schmilzt es bei 176—177°, bei rascher Erhitzung bei 180—181°, in beiden Fällen unter Zersetzung und Gasentwickelung. Schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heissem Alkohol, schwer löslich in Aether.

0,1266 g Sbst.: 19,0 ccm N, bei 27° und 737 mm
$C_{10}H_{17}O_5N_3$. Ber. N 16,21, Gef. 16,06

Beim Erwärmen der Lösung einige Stunden mit überschüssigem Semicarbazid bleibt die Substanz unverändert.

Reduktion der Acetondipropionsäure.

Symmetrische Oxyazelainsäure (5-Nonanol-1,9-Disäure)



5 g Säure, in wenig Wasser gelöst, wurden mit überschüssiger Sodalösung versetzt und 2 prozentiges Natriumamalgam allmählich unter Durchleitung eines Kohlensäurestromes zugegeben. Das Natrium löste sich unter Entwickelung von viel Wasserstoff auf. Die Einwirkung wurde fortgesetzt bis eine kleine Probe mit essigsaurem Phenylhydrazin keinen Niederschlag gab, was erst dann der Fall war, als das Sechsfache der berechneten Menge Natrium während 6 Tage zugegeben worden war. Lässt man die Reaktion bei ungefähr 80° vor sich gehen, so wird dieselbe schon nach drei Tagen, unter Benutzung von 2—3 mal der berechneten Menge Natrium, beendigt. Die Lösung wurde abfiltriert, mit Salzsäure angesäuert, auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und der gepulverte Rückstand zwei Stunden weiter erhitzt, bis er nicht mehr nach Salzsäure roch. Dann wurde er zweimal mit je 40 ccm warmem Alkohol geschüttelt, die Lösung abgesaugt und der Alkohol bei 50° unter vermindertem Druck abdestilliert. Es blieb ein braunes Oel zurück, das selbst nach mehreren Wochen fast keine Krystalle ausschied. Es wurde daher mit Barytwasser bis zur alkalischen Reaktion versetzt, dann nochmals soviel Baryt zugegeben und das Ganze eine Stunde gekocht. Das überschüssige Barium wurde mit Kohlensäure gefällt, die Lösung abgesaugt, zum kleinen Volumen eingedampft uud heiss filtriert. Da beim Erkalten nichts auskrystallisierte, wurde sie weiter eingeengt und stehen gelassen. Das Bariumsalz der symmetrischen Oxyazelainsäure schied sich beim Erkalten in weissen Krusten aus. Ausbeute: 5,5 g. Ein Teil davon wurde einmal aus Wasser umkrystallisiert und analysiert.

0,7914 g luftgetrocknetes Salz verlor bei 105° 0,1361 g H_2O

$C_9H_{14}O_5Ba$. Ber. H_2O 17,5 pCt.
Gef. „ 17,2 „

Das wasserfreie Salz wurde weiter analysiert:

0,1203 g gab beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0,0829 g $BaSO_4$.

Die Verbrennung wurde in Gegenwart von Kaliumbichromat ausgeführt:

0,1663 g Sbst.: 0,1898 g CO_2, 0,0605 g H_2O
0,1648 „ „ 0,1898 „ „ 0,0617 „ „

$C_9H_{14}O_5Ba$. Ber. C 31,8, H 4,12, Ba 40,5
Gef. „ 31,1, 31,4, „ 4,04, 4,16, „ 40,6

Das Salz scheidet sich aus der wässrigen Lösung in Krusten, ohne sichtbare Krystallform, aus. Sie ist äusserst leicht löslich in heissem Wasser, nur verhältnismässig wenig in kaltem.

Zur Darstellung der Oxyazelainsäure wurden 4 g Bariumsalz mit Salzsäure in kleinem Ueberschuss versetzt und soviel Wasser zugegeben, dass das zuerst ausgeschiedene Chlorbarium sich eben auflöste. Dann wurde die Lösung wiederholt mit viel Aether extrahiert und nach Trocknen mit Glaubersalz der Aether bei 15° im trockenen Luftstrom abdestilliert. Es blieb ein schwach gelb gefärbtes Oel zurück, das beim Stehen im Exsiccator nach zwei Tagen fast vollständig erstarrte. Es wurde auf Thon gestrichen und wog 1 g.

Für die Analyse wurde die Säure dreimal aus Chloroform und Ligroin umkrystallisiert. Die Resultate zeigen, dass sie noch nicht rein war; sie konnte aber, wegen Mangel an Substanz, nicht weiter gereinigt werden.

0,1269 g Sbst.: 0,2459 g CO_2, 0,0778 g H_2O
0,1107 „ „ 0,2159 „ „ 0,0712 „ „

$C_9H_{16}O_5$. Ber. C 52,9, H 7,84
Gef. „ 52,8, 53,2, „ 6,81, 7,15

Oxyazelainsäure krystallisiert aus Chloroform oder Benzol in mikroskopischen Blättchen oder Wärzchen, die bei 104 bis

105° schmelzen. Sie ist äusserst leicht löslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in heissem Chloroform, weniger in kaltem, wenig löslich in Aether; sie wird aus den beiden letztgenannten Lösungen durch Ligroin gefällt. Sie ist wenig löslich in heissem Benzol, fast unlöslich in kaltem.

Reduktion der Oxyazelainsäure.

0,5 g Säure wurde mit 1,5 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr erhitzt. Bei 105° fand keine Einwirkung statt. Nach vier Stunden Erhitzen auf 140° war ziemlich viel Jod ausgeschieden, aber eine Probe nach Eindampfen und Extrahieren mit Aether gab nur ein nicht krystallisierendes Oel. Das Rohr wurde daher weiter vier Stunden auf 180° erhitzt. Bei dieser Temperatur wurde die Säure zum grössten Teil verkohlt. Die Lösung wurde eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst, filtriert und wieder eingedampft. Er hinterliess höchstens ein Centigramm eines krystallinischen Rückstandes, der auf Thon gestrichen und in wenig heissem Wasser gelöst wurde. Beim Erkalten schieden sich einige Nadeln heraus, die sich durch den Schmelzpunkt als Azelainsäure erwiesen. Sie schmolzen bei 105° (Azelainsäure 106°) und der Schmelzpunkt blieb beim Mischen mit Azelainsäure unverändert. Dass sie nicht aus der ursprünglichen Oxysäure bestanden, zeigt die geringe Löslichkeit in kaltem Wasser.

Wasserabspaltung aus der Acetodipropionsäure.

I. Mit Essigsäureanhydrid.

1 g Acetondipropionsäure wurde mit 3 ccm Essigsäureanhydrid 5 Stunden im Wasserbade erwärmt. Die Säure löste sich auf, erlitt aber keine weitere Veränderung. Das Produkt wurde mit kleinen Mengen Wasser geschüttelt, ohne dass ein Niederschlag herausfiel, und beim Verdünsten der Flüssigkeit im Exsiccator blieb nur unveränderte Acetondipropionsäure zurück.

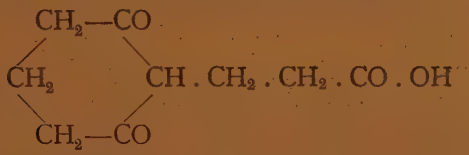
II. Mit Acetylchlorid.

Acetylchlorid wirkt auf die Säure bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein. 0,5 g Säure wurde mit 3 ccm Acetylchlorid unter Rückfluss bis auf den Siedepunkt des Chlorids erwärmt; es entweichte ein langsamer Strom Salzsäure, der nach einer halben Stunde aufhörte. Das Chlorid wurde dann unter vermindertem Druck abdestilliert. Der Rückstand stellte eine feste schaumige Masse dar, die bei 100° nicht schmolz und sich als ausserordentlich hygroskopisch erwies. Sie löste sich augenblicklich in Wasser zu einer sauren Lösung, in Aether war sie fast unlöslich; in Chloroform nur schwer löslich, die Lösung trübte sich beim Zusatz von Ligroin, ohne etwas Festes auszuscheiden.

Die Substanz wurde nicht weiter untersucht.

Destillation der Acetondipropionsäure.

Bildung von Dihydroresorcylpropionsäure



Acetondipropionsäure, in Portionen von 5—8 g, wird in einen kleinen Destillationskolben mit ausgeschmolzener Vorlage gebracht und einige Minuten zum Siedepunkt (ca. 320°) erhitzt. Dann wird ein Kork mit Capillarrohr aufgesetzt und die Säure über einer kleinen Flamme unter ungefähr 200 mm Druck langsam destilliert. Es geht eine hellgelbe Flüssigkeit neben etwas Wasser über. Die Destillation wird fortgesetzt bis das Produkt stark gefärbt zu werden beginnt. Das Destillat wird in etwas weniger als dem zweifachen Volumen heissem Wasser gelöst und die Lösung 3—5 Stunden unberührt sich selbst überlassen. Die neue Verbindung scheidet sich in gut gebildeten gelben Prismen aus, die leicht von den weissen

mikrokrystallinischen Krusten der Ketosäure zu unterscheiden sind. Die Mutterlauge wird abgegossen und die Krystalle zwischen Fliesspapier getrocknet. Es ist zu bemerken, dass die Mutterlauge oft in Bezug auf die Ketosäure übersättigt ist; man muss daher Sorge tragen, die Krystalle nicht in der Flüssigkeit zu bewegen, weil sonst sich schon in 1—2 Minuten nicht unerhebliche Mengen dieser Säure ausscheiden. Die Krystalle werden noch einmal aus heissem Wasser umkrystallisiert und sind dann fast rein. Die Mutterlauge liefert beim Einengen eine weitere Menge eines Gemisches der beiden Säuren, welches abgesaugt und wieder destilliert wird, und so fort. Die Gesamtausbeute der neuen Säure beträgt ca. 60 pCt. der angewendeten Acetondipropionsäure.

Dihydroresorcylpropionsäure ist ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heissem. In Chloroform löst sie sich nur wenig; auch wird die Löslichkeit beim Erwärmen gar nicht verändert. Für die Analyse wurde sie wiederholt aus Wasser umkrystallisiert. Sie besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt, sie sintert gegen 170° und schmilzt bei 181 bis 182°.

0,1452 g Sbst.: 0,3125 g CO_2, 0,0847 g H_2O
0,1393 „ „ 0,2998 „ „ 0,0818 „ „

$C_9H_{12}O_4$. Ber. C 58,7, H 6,52
Gef. „ 58,7, 58,7, „ 6,48, 6,53

Sie krystallisiert mit grösster Leichtigkeit aus Wasser in hellgelben, weberschiffförmigen Krystallen, die aus rhombischen Prismen und spitzen Pyramiden bestehen. Einige Minuten mit Barytwasser gekocht bleibt sie unverändert. Die wässerige Lösung entfärbt Permanganatlösung sofort in der Kälte und reduziert ammoniakalische Silberlösung beim Kochen; sie giebt eine rotviolette Färbung mit Eisenchlorid, die auf Zusatz von Alkohol verschwindet; auch giebt die alkoholische Lösung keine Eisenreaktion. Essigsaures Phenylhydrazin wirkt auf die Substanz in der Kälte nicht ein: kocht man aber die Lösung, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein rotes Oel aus. Dasselbe

wurde mit Aether extrahiert und in wenig Alkohol gelöst: nach Verdunsten des Alkohols blieb die Substanz in kleinen, tiefroten Krystallen mit purpurgrünem Reflex zurück. Beim Eingiessen der roten Lösung in verdünnte Mineralsäuren bildet sich eine intensiv blau gefärbte Lösung, welche nach einiger Zeit blaue Kryställchen und violette Flocken abscheidet. Diese Probe, und namentlich die blaue Farbe, ist äusserst empfindlich.

Dihydroresorcylpropionsäure und Semicarbazid.

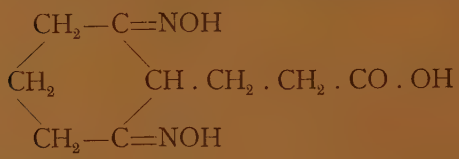
1 g Säure (1 Mol.), in wenig Wasser gelöst, wurde in eine Lösung von 1,5 g (etwas mehr als 2 Mol.) Semicarbazid-Chlorhydrat und 0,7 g Na_2CO_3 eingegossen. In der Kälte wirken die Substanzen auf einander nicht ein. Das Gemisch wurde daher im kochenden Wasserbade erhitzt; nach einer halben Stunde begann eine feste Substanz sich auszuscheiden. Es wurde anderthalb Stunden erhitzt und die Lösung, die halbfest geworden war, über Nacht stehen gelassen und filtriert. Das Produkt ist eine weisse, scheinbar amorphe Masse. Es löst sich allmählich beim Erwärmen in Mineralsäuren, Sodalösung und Eisessig: beim Erkalten und Stehenlassen scheiden die Lösungen eine sehr kleine Menge wieder aus: alle drei reduzieren Fehling'sche Lösung, die essigsaure Lösung beim Erwärmen, die anderen schon in der Kälte. Da es nicht möglich schien, die Substanz durch Umkrystallisieren zu reinigen, wurde sie mit viel Wasser zerrieben, abgesaugt und nacheinander mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und schliesslich im Exsiccator getrocknet. Sie schmilzt unter Zersetzung und Gasentwickelung bei 278°.

0,1617 g Sbst.: 0,2816 g CO_2, 0,0849 g H_2O
0,1608 „ „ 0,2762 „ „ 0,0862 „ „
0,0945 „ „ 26,9 ccm N bei 28° und 738 mm.

$C_{11}H_{16}O_3N_6$. Ber. C 47,1, H 5,71, N 30,0
Gef. „ 47,5, 46,9 „ 6,14, 5,94 „ 30,3

Die Zusammensetzung ist die eines Disemicarbazons minus 1 Mol. H_2O.

Dihydroresorcylpropionsäuredioxim



1 g Dihydroresorcylpropionsäure, 1 g Hydroxylamin-Hydrochlorat, 1,5 g Na_2CO_3 wurden mit etwas Wasser 1 1/2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde zu der klaren Lösung ein kleiner Ueberschuss Salzsäure gegeben, wobei ein gelber krystallinischer Niederschlag herausfiel. Derselbe wurde abfiltriert, in möglichst wenig kochendem Alkohol gelöst und die zweifache Menge Wasser zugegeben. Beim Stehen krystallisierte das Dioxim in weissen rhombischen Blättchen aus. Für die Analyse wurde es noch einmal aus Wasser und Alkohol umkrystallisiert. Es wird bei 200° braun und schmilzt bei 203—206°.

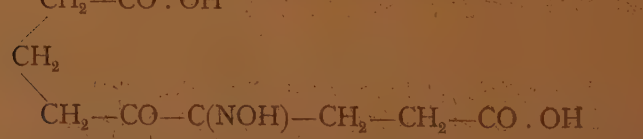
0,1045 g Sbst.: 12,1 ccm N bei 13° und 7 mm.

$C_9H_{14}O_4N_2$. Ber. N 13,1, Gef. 13,3

Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem: schwer löslich in kaltem Wasser, etwas mehr in heissem. Kocht man einige Minuten mit Wasser, so wird es vollständig gespalten: beim Erkalten krystallisiert Dihydroresorcylpropionsäure in fast theoretischer Menge aus.

Dihydroresorcylpropionsäure und salpetrige Säure.

4-Isonitroso-5-Nonanon-1,9-Disäure



1 g (1 Molekül) Säure wurde allmählich zu einer gesättigten Lösung von 0,4 g (etwas mehr als 1 Mol.) Natrium

Nitrit gegeben. Sie löste sich sofort unter Wärmeentwickelung auf. Nach einigem Stehen wurde die Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt, mit Aether extrahiert, und der ätherische Auszug mit Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der feste gelbe Rückstand wurde mit wenig Aether gewaschen, wobei er fast weiss wurde. Dann wurde er in möglichst wenig heissem Alkohol gelöst, etwas Aether zugegeben, und schliesslich ziemlich viel Ligroin. Die Substanz schied sich zuerst als Oel aus, welches beim Stehen im Eisschrank erstarrte, während etwas mehr an den Rändern des Gefässes auskrystallisierte. Die Ausbeute ist nur gering (30 pCt.); es lässt sich aber eine weitere Menge aus der Mutterlauge gewinnen. Die Verbindung ist eine Säure; sie löst sich in Alkalien mit gelber Farbe. Sie ist äusserst leicht löslich in Wasser und Alkohol: sehr leicht in Essigester: nur mässig in Aether: in Chloroform und Ligroin fast unlöslich. Mit Eisenchlorid giebt sie keine Farbe: ebensowenig beim Erhitzen mit Phenol und Schwefelsäure (Liebermann'sche Reaktion). Sie schmilzt unter Zersetzung bei 133—136°.

0,1381 g Sbst.: 0,2379 g CO_2, 0,0721 g H_2O
0,1620 „ „ 9,0 ccm N bei 23° und 738 mm.

$C_9H_{13}O_6N$. Ber. C 46,8, H 5,63, N 6,06
Gef. „ 47,0, „ 5,80, „ 6,08

Die Isonitrosoverbindung und die Beckmann'sche Reaktion.

3,5 g der fein gepulverten Isonitrosoverbindung wurden allmählich unter Kühlung in die fünffache Menge konzentrierter Schwefelsäure eingetragen; sie löste sich langsam unter schwacher Braunfärbung auf. Dann wurde die Flüssigkeit eine halbe Stunde im Wasserbade auf 40—50° erwärmt und in Eiswasser gegossen. Das Produkt wurde 12 mal mit Aether extrahiert und mit Glaubersalz getrocknet und eingedampft. Es blieb eine orangegefärbte Substanz zurück, die auf Thon gestrichen und wiederholt aus viel Benzol umkrystallisiert wurde. Sie

stellte lange, dünne, farblose Nadeln dar, die bei 93—94° schmolzen. Eine Probe Glutarsäure, ebenfalls aus Benzol umkrystallisiert, sah ganz ähnlich aus und schmolz bei derselben Temperatur: auch blieb beim Mischen der beiden Substanzen der Schmelzpunkt unverändert. Schliesslich wurde die Verbindung analysiert, wobei bestätigt wurde, dass sie Glutarsäure war.

0,1421 g Sbst.: 0,2361 g CO_2, 0,0761 g H_2O

$C_5H_8O_4$. Ber. C 45,4, H 6,06

Gef. „ 45,3, „ 5,95

Die Ausbeute betrug 1,2 g.

Um eine etwaige Amidoverbindung zu isolieren, wurde die ausgezogene saure Mutterlauge mit überschüssiger Natronlauge versetzt und mit Benzolsulfonchlorid geschüttelt, bis der Geruch des letzteren verschwand. Dann wurde angesäuert nnd wiederholt mit Aether extrahiert. Die ätherische Lösung hinterliess beim Eindampfen 0,9 g einer weissen krystallinischen Säure, die aus wenig Alkohol in Nadeln umkrystallisierte und sich als schwefel- und stickstofffrei erwies. Sie bestand in der That aus Bernsteinsäure. Ein Teil wurde aus Wasser umkrystallisiert: sie war in heissem Wasser leicht, in kaltem nur wenig löslich. Sie stellte kurze, dicke Prismen dar, die bei 182—183° schmolzen (Bernsteinsäure 185°): beim Mischen mit einer Probe Bernsteinsäure, die dasselbe Aussehen hatte, blieb der Schmelzpunkt unverändert.

Zum weiteren Beweis wurde das Diphenylhydrazid dargestellt. Die Säure wurde einige Minuten im Reagensglas mit überschüssigem Phenylhydrazin gekocht; nach Zusatz von Essigsäure fiel ein roter Niederschlag aus, der in sehr wenig heissem Eisessig aufgelöst wurde und daraus in kleinen hellgelben Blättchen auskrystallisierte. Eine auf dieselbe Weise aus Bernsteinsäure dargestellte Probe hatte dasselbe Aussehen. Da nach Vorländer*) die Substanz je nach der Schnellig-

*) Ann. 280, 185 (1894).

keit des Erhitzens zwischen 201° und 214° schmilzt, wurden die beiden Proben, nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig, zu gleicher Zeit in ein auf 190° erhitztes Bad gebracht und weiter erhitzt. Die aus meiner Säure dargestellte Substanz schmolz bei 210—212°, die aus Bernsteinsäure bei 209—211°. Ein Gemisch der beiden zeigte denselben Schmelzpunkt.